

METHACRYLIC RESIN COMPOSITION CAPABLE OF ABSORBING NEAR INFRARED RAY AND ITS MOLDING

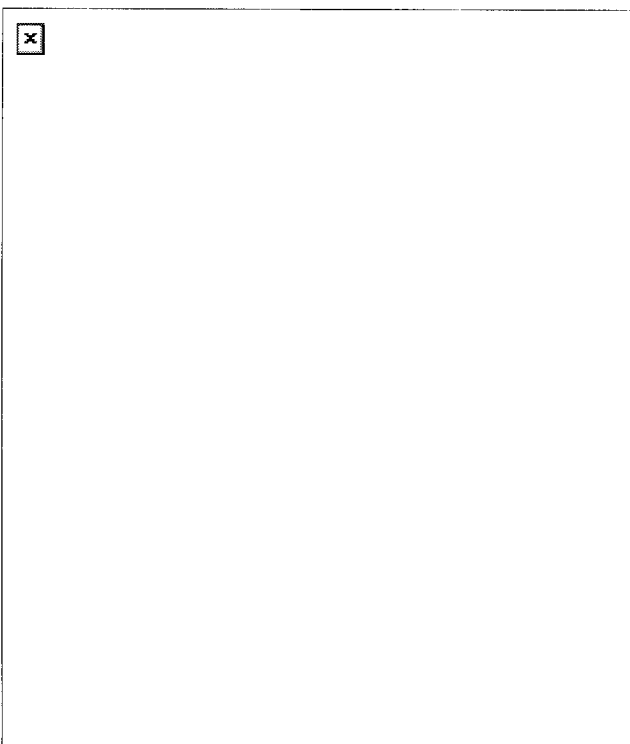
Patent number: JP5163408
Publication date: 1993-06-29
Inventor: MIYAKE YUJI; TAKAHASHI SAKAE
Applicant: DAICEL CHEM
Classification:
- **international:** C08K3/24; C08K5/43; C08L33/12; G02B5/22
- **european:**
Application number: JP19910331974 19911216
Priority number(s): JP19910331974 19911216

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP5163408**

PURPOSE: To provide a methacrylic resin composition capable of absorbing near infrared ray and its molding having strong absorption over the whole area of near infrared radiation, slight color and excellent durability and suitable as an optical material such as filter for cutting near infrared ray, etc.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of a methacrylic resin with (B) 0.05-5 pts.wt. (preferably 0.05-2.5 pts.wt.) of one or more kinds of copper compounds selected from the copper compound of formula I (R is H, alkyl, cycloalkyl, etc.; X is COO, SO₄, etc.; (n) is 1-4) (e.g. copper stearate), chlorophyll copper, copper chlorophyllin sodium, etc., and (C) 0.05-50 pts.wt. (preferably 0.05-1-pts.wt.) of one or more compounds selected from thiourea derivative of formula II (R₁ to R₃ are H, alkyl, etc.) (e.g. 1-ethyl-3-phenylthiourea) and thioamide derivative of formula III (R₄ and R₅ are H, alkyl, etc.) (e.g. N-methylthiobenzamide). The obtained composition is formed in the form of a sheet or a film.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-163408

(43)公開日 平成5年(1993)6月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/12	L H Z	7921-4 J		
C 0 8 K 3/24				
5/43				
C 0 8 L 33/12	L H X	7921-4 J		
	L H Y	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-331974

(22)出願日 平成3年(1991)12月16日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 三宅 祐治

姫路市網干区新在家940

(72)発明者 高橋 栄

大阪市旭区太子橋3-2-3-806

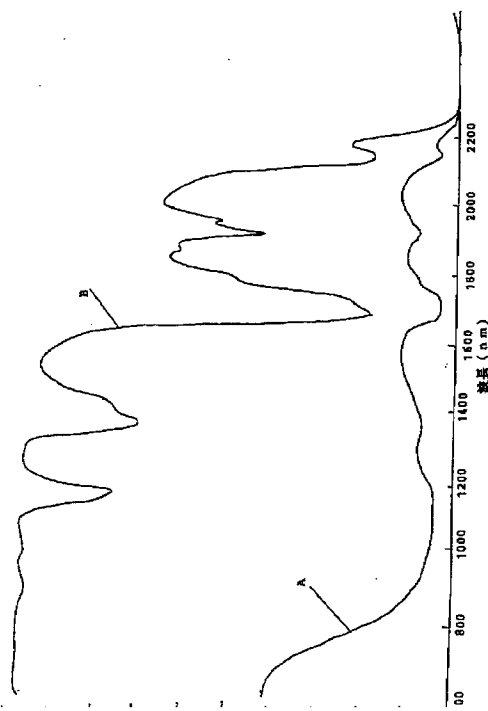
(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 近赤外線吸収メタクリル系樹脂組成物及びその成形体

(57)【要約】 (修正有)

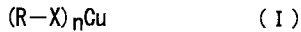
【構成】 メタクリル系樹脂 100重量部に対し、特定の銅化合物0.05~5重量部と、特定のチオアミド誘導体0.05~50重量部を含有して成ることを特徴とする近赤外線吸収メタクリル系樹脂組成物、及びこの組成物をシート又はフィルム状に成形されて成る近赤外線吸収メタクリル系樹脂成形体。

【効果】 得られた樹脂材料は褪色等の不安定性はなく、暗所に長期間放置しても褪色するというフォトクロミズムも見られず、また、得られた近赤外線吸収シートは800~2000nmの近赤外領域全域に渡る強い吸収性を有している。これらの性質を利用することによって近赤外線カットフィルターなどの光学材料、記録材料、熱線遮蔽材料、蓄熱材料、近赤外線検出センサー等として利用できる。本発明の組成物は、金属を含んでいるにもかかわらず、着色が少ないから、これらを含有したシート、フィルム等の成形体は外観が優れたものとなる。



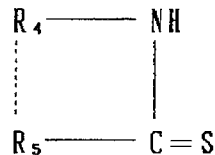
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) メタクリル系樹脂 100重量部に対し、
(B) 下記一般式 (I)



〔式中、Rは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環残基（各基は1個以上の置換基を有していても良い）から成る群から選ばれた一価基、Xは $-COO$ 、 $-SO_4$ 、 $-SO_3$ 、 $-PO_4$ 、 $-O$ 、nは1～4の整数〕で表わされる銅化合物、クロロフィル銅、銅クロロフィリンナトリウム及びビスアセチルアセトナート銅から選ばれる少なくとも一種の銅化合物0.05～5重量部、

(C) 下記一般式 (II)



(R₄、R₅は、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び5員又は6員の複素環残基から成る群から選ばれた一価基を表わし、R₅は更にアルコキシ基をも表わし、各基は1個以上の置換基を有していても良く、R₄とR₅は連結して環を形成しても良い）で示されるチオアミド誘導体から選ばれる少なくとも1種0.05～50重量部を含有して成ることを特徴とする近赤外線吸収メタクリル系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の近赤外線吸収メタクリル系樹脂組成物がシート又はフィルム状に成形されて成る近赤外線吸収メタクリル系樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

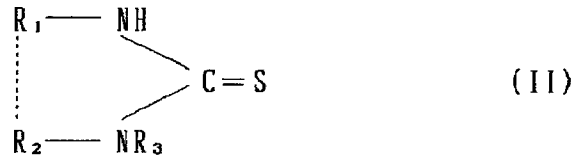
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、可視光線を比較的良く透過し、近赤外線吸収能に優れた新規なメタクリル系樹脂組成物及びシート又はフィルム状に成形されて成る近赤外線吸収メタクリル系樹脂成形体に関するものである。近赤外線吸収材料は、最近とくに研究開発が盛んに行われている機能材料であり、近赤外領域の波長を有する半導体レーザー光等を光源とする感光材料、光ディスク用記録材料等の情報記録材料、赤外線カットフィルターやフィルム等の光学材料、熱線吸収性グレーティング材料として利用することができる。

【0002】

【従来の技術】 従来、近赤外線吸収性の光透過性材料としては、米国特許第3692688号に示されるように六塩化タングステン(WCl₆)と塩化スズ(SnCl₂・2H₂O)をメタクリル酸メチルシラップ(モノマー)に溶解して重合して得られる実質的にヘイズのない近赤外線吸収能に優れた材料が知られている。更に、このほか、これまでに開発された近赤外線吸収材料としては、特公昭60

【化1】



(R₁、R₂、R₃は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び5員又は6員の複素環残基から成る群から選ばれた一価基を表わし、各基は1個以上の置換基を有していても良く、R₁とR₂又はR₂とR₃は連結して環を形成しても良い）で示されるチオ尿素誘導体及び下記一般式(III)

【化2】



60-21294号公報にはチオールニッケル錯体、特開昭61-115958号公報にはアントラキノン誘導体、特開昭61-218551号公報には700～800nmの領域に極大吸収波長のある新規スクアリウム化合物が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の近赤外線吸収材料は、有機系のものは耐久性が悪く環境条件の変化や時間の経過によってもなって初期の能力が劣化してくるという問題点があり、一方錯体系のものは耐久性があるが、近赤外部のみならず可視部にも吸収があり、化合物そのものが強度に着色しているものが多く用途が制限されてしまうといった問題があった。更にどちらの系のものも特定の波長において吸収ピークがみられ、そのピークからはずれた波長では殆ど吸収能はないものであった。これらの素材を利用して、例えば近赤外部の波長を有するレーザー光を光源とする記録体を考えると、レーザー線の波長と材料の吸収ピークを合わせる必要がある。しかし、レーザー線の波長も近赤外線吸収材料の吸収波長も限られたものしか得られないから、レーザー線の波長と近赤外線吸収材料の吸収ピークが合致する組み合わせは極く限られたものにならざるを得なかった。

【0004】 また、上記従来技術のWCl₆とSnCl₂・2H₂Oをメタクリル酸メチルシラップに溶解した組成物は濃青色に発色し、近赤外線を良く吸収する性質を持っているが、暗所で長期間放置の間に褪色するという問題点を有していた。このように緩やかに進行するフォトクロミズム等は一定の品質を備えた光学フィルターや熱線吸収性グレーティング等の工業製品を提供する上で好ましくない問題点であった。

【0005】

の近赤外領域全体に一樣に吸収がみられ、着色が少なく且つ耐久性が優れた近赤外線吸収材料について鋭意検討を重ねた結果、銅化合物とチオ尿素系誘導体又は(及び)チオアミド系誘導体とをメタクリル系樹脂中に含有せしめることによって、目的とする優れた近赤外線吸収材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0006】即ち本発明は、(A)メタクリル系樹脂 100重量部に対し、

(B)下記一般式(Ⅰ)



〔式中、Rは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環残基(各基は1個以上の置換基を有していても良い)から成る群から選ばれた一価基、Xは-COO、-SO₄、-SO₃、-PO₄、-O、nは1~4の整数〕で表わされる銅化合物、クロロフィル銅、銅クロロフィリンナトリウム及びビスアセチルアセトナート銅から選ばれる少なくとも一種の銅化合物0.05~5



【0010】(R₄, R₅は、水素、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び5員又は6員の複素環残基から成る群から選ばれた一価基を表わし、R₅は更にアルコキシ基をも表わし、各基は1個以上の置換基を有していても良く、R₄とR₅は連結して環を形成しても良い)で示されるチオアミド誘導体から選ばれる少なくとも1種0.05~50重量部を含有して成ることを特徴とする近赤外線吸収メタクリル系樹脂組成物に関する。又前記の組成から成る近赤外線吸収メタクリル系樹脂組成物がシート又はフィルム状に成形されて成る近赤外線吸収メタクリル系樹脂成形体に関する。

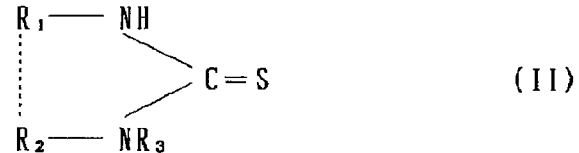
【0011】本発明の樹脂材料の製造において使用される重合性原料としては、メタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチルを主成分とする重合性不飽和単量体である。メタクリル酸メチルと共重合可能な重合性不飽和単量体の例としては(メタ)アクリル酸(アクリル酸或はメタクリル酸の意味。以下同様)、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコー

重量部、

(C)下記一般式(Ⅱ)

【0007】

【化3】



【0008】(R₁, R₂, R₃は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び5員又は6員の複素環残基から成る群から選ばれた一価基を表わし、各基は1個以上の置換基を有していても良く、R₁とR₂又はR₂とR₃は連結して環を形成しても良い)で示されるチオ尿素誘導体及び下記一般式(Ⅲ)

【0009】

【化4】

(III)

ル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等が具体例として挙げるができる。本発明において重合原料としてメタクリル酸メチルを主成分とする重合性不飽和単量体を使用する場合、メタクリル酸メチルを50重量%以上、好ましくは60重量%以上含むことが望ましい。重合原料としてメタクリル酸メチル又はメタクリル酸メチルを主成分とする重合性不飽和単量体中に該単量体の重合体を含むシラップを得る方法としては、通常行われているように塊状予備重合により部分重合物を得る方法、或は重合物を単量体に溶解する方法が挙げられ、注入を考慮して35重量%以下の重合体含有率に調整することが好ましい。また、次のような代表的な重合方法である懸濁重合、乳化重合、溶液重合も用いることができる。また、本発明のメタクリル樹脂材料を重合によって製造する際に重合開始剤としてアゾ化合物或は有機過酸化物のラジカル重合開始剤が用いられる。

【0012】また、本発明で使用する上記の一般式

(Ⅰ)で示される銅化合物として、下記のを例示できるが、これらに限定されるものではない。ステアリン酸銅、パナミチン酸銅、オレイン酸銅、ペヘン酸銅、ラウリル酸銅、カプリン酸銅、カブロン酸銅、吉草酸銅、イソ酪酸銅、酪酸銅、プロピオン酸銅、酢酸銅、ギ酸銅、水酸化銅、安息香酸銅、オルトトルイル酸銅、メタトルイル酸銅、パラトルイル酸銅、パラターシャリブチル安息香酸銅、オルトクロル安息香酸銅、ジクロル安息香酸銅、トリクロル安息香酸銅、p-ブロム安息香酸

銅、*p*-ニトロ安息香酸銅、アントラニル酸銅、*p*-アミノ安息香酸銅、シュウ酸銅、マロン酸銅、コハク酸銅、グルタル酸銅、アジピン酸銅、ピメリン酸銅、スベリン酸銅、アゼライン酸銅、セバシン酸銅、フタル酸銅、モノエステルフタル酸銅、ナフテン酸銅、ナフタリンカルボン酸銅、酒石酸銅、ジフェニルアミン-2-カルボン酸銅、4-シクロヘキシル酪酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、グルコン酸銅、ジエトキシ銅、ジ-*i*-プロポキシ銅、オクチル酸銅、アルキルベンゼンスルホン酸銅、*p*-トルエンスルホン酸銅、ナフタリンスルホン酸銅、ナフチルアミンスルホン酸銅、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸銅、ドデシル硫酸銅、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸銅、2-カルボメトキシ-5-メチルベンゼンスルホン酸銅、 α -ナフチルリン酸銅、ジ-2-エチルヘキシルリン酸銅、イソデシルリン酸銅。

【0013】本発明で使用する一般式(II)で示されるチオ尿素誘導体として以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。

1-エチル-3-フェニルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、1,3-ジエチルチオウレア、1-エチル-3-*p*-クロロフェニルチオウレア、1-エチル-3-(2-ヒドロキシエチル)チオウレア、1-(2-チアゾリル)-3-フェニルチオウレア、1,3-ジステアリルチオウレア、1,3-ジベヘニルチオウレア、1-エチルチオウレア、1-*p*-ブromoフェニル-3-フェニルチオウレア、1-(2-チオフェニル)-3-フェニルチオウレア、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)チオウレア、1-*p*-アミノフェニル-3-フェニルチオウレア、1-*p*-ニトロフェニル-3-フェニルチオウレア、1-*p*-ヒドロキシフェニル-3-フェニルチオウレア、1,3-ジ-*m*-クロルフェニルチオウレア、エチレンチオウレア、チオウレア、1-メチル-3-*p*-ヒドロキシフェニルチオウレア、1-フェニルチオウレア、1-*m*-ニトロフェニルチオウレア、1-*p*-ニトロフェニルチオウレア、1-*p*-アミノフェニルチオウレア、1,3-ジメチルチオウレア、1,3-ジシクロヘキシルチオウレア、1-フェニル-3-*p*-クロロフェニルチオウレア、1-フェニル-3-*p*-メトキシフェニルチオウレア、1,1-ジフェニルチオウレア、1,1-ジベンジル-3-フェネチルチオウレア、1-フェニル-3-(2-ヒドロキシエチル)チオウレア。

【0014】本発明で使用する一般式(III)で示されるチオアミド誘導体として以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。

N-メチルチオベンツアミド、*N*-フェニルチオベンツアミド、*N*-エチルチオエチルアミド、*N*-エチルチオ-*p*-クロルベンツアミド、*N*-プロピルチオベンツアミド、*N*-エチルチオステアリルアミド、*N*-1-(2-

ステアリルアミド、*N*-ベヘニルチオベヘニルアミド、チオアセトアミド、*N*-フェニルチオ-*p*-ブromoベンツアミド、*N*-1-(2-チオフェニル)チオベンツアミド、*N*-ベヘニルチオアセトアミド、*N*-*p*-アミノフェニルチオベンツアミド、*N*-*p*-ニトロフェニルチオベンツアミド、*N*-*p*-ヒドロキシフェニルチオベンツアミド、*N*-*m*-クロルフェニルチオベンツアミド、チオニコチン酸アミド、チオアセトアニリド、*O*-エチル-*N*-フェニル(チオカルバマート)、チオベンツアミド、チオ-*m*-ニトロベンツアミド、チオ-*p*-ニトロベンツアミド、チオ-*p*-アミノベンツアミド、*N*-メチルチオアセトアミド、*N*-シクロヘキシルベンツアミド、*N*-クロロフェニルチオベンツアミド、*N*-*p*-メトキシフェニルチオベンツアミド、*N*-ステアリルチオベンツアミド。

【0015】本発明において用いられる銅化合物とチオ尿素誘導体又は(及び)チオアミド誘導体は、可視及び近赤外域の透過率の設定によって含有させる量を変化させることができる。銅化合物の添加量は、メタクリル系樹脂100重量部に対して0.05~5重量部、好ましくは0.05~2.5重量部である。また、チオ尿素誘導体の添加量は、メタクリル系樹脂100重量部に対して0.05~50重量部、好ましくは0.05~10重量部である。また、チオアミド誘導体の添加量は、メタクリル系樹脂100重量部に対して0.05~50重量部、好ましくは0.05~10重量部である。また、同じ含有量でも透過率は本発明で得られる樹脂材料が例えば板である時、その板厚によって変化するので、最終的には設定した板厚における透過率が得られる様に含有量を決定する必要がある。

【0016】本発明において銅化合物とチオ尿素誘導体又は(及び)チオアミド誘導体の添加量がメタクリル系樹脂100重量部に対してそれぞれ0.05重量部未満の場合には、近赤外線吸収能の向上が十分でなく、一方銅化合物の添加量がメタクリル系樹脂100重量部に対して5重量部を超える場合には、近赤外線吸収能の向上は見られず、又チオ尿素誘導体又は(及び)チオアミド誘導体の添加量がメタクリル系樹脂100重量部に対して50重量部を超える場合には、近赤外線吸収能の向上が見られず、材料中にヘイズが発生する恐れがある。

【0017】尚上記成分の他に、必要に応じて一般に使用されている添加剤、例えば難燃剤、熱安定剤、抗酸化剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、無機充填剤、ガラス繊維等の補強材などを配合することもできる。本発明におけるメタクリル系樹脂、チオ尿素誘導体、チオアミド誘導体、銅化合物の混合方法としては、特別な手段、混合順序を要することなく、汎用の混合装置、例えば、熱ロール、バンバリーミキサー又は押出機により容易に製造できる。フィルムまたはシートは、通常の製造法によって製造されたもので良い。押出機によ

法、圧縮成形法によって製造できる。フィルム又はシートの厚さは、特に制限はないが、0.01～10mmの範囲内であるので好ましい。尚、更にシートの強度を増加したり、模様を付ける時は、例えば、約5mm角の格子状にガラスフィラメントヤーンを編織したガラス繊維ネットやステンレス製金網を内部に含有させて成形してもよい。

【0018】

【作用】上記の如く、一般式（I）の銅化合物或はクロロフィル銅、銅クロロフィリンナトリウム、ビスアセチルアセトナート銅と一般式（II）のチオ尿素誘導体又は一般式（III）のチオアミド誘導体とを含有した混合物をメタクリル系樹脂に上記混合方法により加熱混練することによって、800～2000nmの全域に渡りほぼ一様に近赤外線吸収するようになる。その理由は明らかでないが、以下に示す実施例及び比較例から明らかなように、チオ尿素誘導体、チオアミド誘導体或は銅化合物をそれぞれ単独でメタクリル系樹脂に加熱混練しても、800～2000nmの近赤外領域全域に渡りほぼ一様に且つ強く近赤外線を吸収することはなく、単にメタクリル系樹脂、チオ尿素誘導体或はチオアミド誘導体と銅化合物とを混合しただけでも同様であることからすれば、チオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体と銅化合物とを含有した混合物

$$\text{保存率} = \frac{100 - \text{加熱・加湿後の透過率}}{100 - \text{加熱・加湿前の透過率}} \times 100(\%)$$

【0022】耐光性：近赤外線吸収性シートをUV（紫外線）テスター（大日本プラスチック（株）製超促進耐光試験機）で200時間光照射した後、近赤外線吸収性を再度分光光度計（1000nm）で測定した。その保存性は、下記式により算出した結果で評価した。

【0023】

【数2】

$$\text{保存率} = \frac{100 - \text{露光後の透過率}}{100 - \text{露光前の透過率}} \times 100(\%)$$

【0024】熱安定性は、射出成型機を用いて230℃の設定温度で滞留時間20分後に成形を実施し、得られたサンプルの色調変化を日本電色（株）製色差計にて測定し、L.a.b.法により色差（ΔE）を求め、以下のように判定した。

◎：優良

○：良好

△：ヤケ無（黄色変化大）

×：ヤケ有

実施例1～23

表1、表2に示す組合わせのチオ尿素化合物2重量部と銅化合物0.2重量部とをメタクリル樹脂100重量部に添加し、タンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成型機によって220℃で混練後、ペレットにした。次い

をメタクリル系樹脂に上記混合方法により加熱混練することにより、チオ尿素誘導体又はチオアミド誘導体と銅化合物との間で何らかの反応が起き、コンプレックス（錯体）が生じていることによると推定される。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明の詳細を述べるが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。実施例及び比較例中の添加割合は全て重量部を示す。また、得られた樹脂材料の透過スペクトルは、分光光度計（（株）日立製作所製：323型）で測定した。近赤外線吸収性の判定は、900、1000、1100、1500nmの各波長の吸収値の平均が80%以上のものを◎、60%以上を○、30%以上を△、30%以下を×とした。

【0020】近赤外線吸収性の熱、湿度、光に対する安定性を下記の方法で測定した。

耐熱性・耐湿性：近赤外線吸収性シートを80℃、100%RHのオープン中に480時間放置した後、近赤外線吸収性を再度分光光度計（1000nm）で測定した。その保存性は、下記式により算出した結果で評価した。

【0021】

【数1】

でこのペレットを乾燥し、射出成型機を用いて厚さ3mmのヘイズのない緑色の透明樹脂板を作製した。得られたこれらの板について透過スペクトルを測定した。表4に結果を示すが、近赤外域の吸収性に優れていた。

【0025】実施例24～33

表2に示す組合わせと添加量でチオ尿素化合物と銅化合物とをメタクリル樹脂100重量部に添加し、タンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成型機によって220℃で混練後、ペレットにした。次いでこのペレットを乾燥し、射出成型機を用いて厚さ3mmのヘイズのない緑色の透明樹脂板を作製した。得られたこれらの板について透過スペクトルを測定した。表5に結果を示すが、近赤外域の吸収性に優れていた。

【0026】実施例34～37

表2に示す組合わせでチオアミド化合物2重量部と銅化合物0.2重量部とをメタクリル樹脂100重量部に添加し、タンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成型機によって220℃で混練後、ペレットにした。次いでこのペレットを乾燥し、射出成型機を用いて厚さ3mmのヘイズのない緑色の透明樹脂板を作製した。得られたこれらの板について透過スペクトルを測定した。表5に結果を示すが、近赤外域の吸収性に優れていた。

【0027】

【表1】

熱可塑性樹脂の配合処方

実施例 No.	配 合 処 方 (重量部)			メタクリル系樹脂
	チオ尿素化合物	銅化合物		
1	1,3-ジフェニルチオ尿素	2	p-クロロル安息香酸銅	PMMA 100
2	1,3-ジラウリルチオ尿素	2	"	PMMA 100
3	1,3-ジエチルチオ尿素	2	"	PMMA 100
4	1,3-ジメチルチオ尿素	2	"	PMMA 100
5	1,3-ジ-m-クロルフェニルチオ尿素	2	"	PMMA 100
6	1,3-ジフェニルチオ尿素	2	ステアリン酸銅	PMMA 100
7	"	2	ベヘン酸銅	PMMA 100
8	"	2	p-ニトロ安息香酸銅	PMMA 100
9	1,3-ジフェニルチオ尿素+1,3-ジクロルフェニルチオ尿素(1:1)	2	m-クロロル安息香酸銅	PMMA 100
10	1,3-ジフェニルチオ尿素	2	p-ブロム安息香酸銅	PMMA 100
11	"	2	安息香酸銅	PMMA 100
12	"	2	o-ベンゾイル安息香酸銅	PMMA 100
13	"	2	銅クロロフィル	PMMA 100
14	"	2	グルコン酸銅	PMMA 100
15	"	2	4-シクロヘキシル酪酸銅	PMMA 100

熱可塑性樹脂の配合処方

実施例 No.	配 合 処 方 (重量部)			メタクリル系樹脂
	チオ尿素化合物/チオアミド化合物	銅 化 合 物		
16	1,3-ジフェニルチオ尿素	n-ドデシルベンゼンホルム酸銅	0.2	PMMA 100
17	"	ナフタリンホルム酸銅	0.2	PMMA 100
18	"	α -ナフチルリン酸銅	0.2	PMMA 100
19	"	ステアリン酸銅+m-クロル安息香酸銅(1:1)	0.2	PMMA 100
20	"	ステアリン酸銅	0.2	PMMA 100
21	"	酢酸銅	0.2	PMMA 100
22	"	コハク酸銅	0.2	PMMA 100
23	"	グルタル酸銅	0.2	PMMA 100
24	"	p-クロル安息香酸銅	0.4	PMMA 100
25	"	"	0.2	PMMA 100
26	"	"	0.2	PMMA 100
27	"	"	0.1	PMMA 100
28	1,3-ジ-n-クロルフェニルチオ尿素	"	0.4	PMMA 100
29	"	"	0.2	PMMA 100
30	"	"	0.2	PMMA 100
31	"	"	0.1	PMMA 100
32	1,3-ジラウリルチオ尿素	"	0.4	PMMA 100
33	"	"	0.1	PMMA 100
34	N-フェニルチオベンツアミド	"	0.2	PMMA 100
35	N-シクロヘキシルチオベンツアミド	"	0.2	PMMA 100
36	N-ステアリルチオベンツアミド	"	0.2	PMMA 100
37	チオアセトアニリド	"	0.2	PMMA 100

【0029】実施例38

実施例1の組合わせの配合をタンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成型機によって220℃でTダイ成形法により1mm厚にシート化した。冷却ロールの温度は95℃であった。得られた透明樹脂シートの透過スペクトルを図1中のAで示すが、同図に示す近赤外線吸収剤を含まない通常メタクリル樹脂シートの透過スペクトルBとの比較から分かるように、この樹脂シートは可視域の光は比較的良好に透過するが、通常メタクリル樹脂シートに見られない近赤外域の吸収性に優れていた。

表3に示すチオ尿素化合物、チオアミド化合物若しくは銅化合物を各々単独でメタクリル樹脂100重量部に添加し、タンブラーミキサーで20分間混合し、40mmφ押出成型機によって220℃で混練後、ペレットにした。次いでこのペレットを乾燥し、射出成型機を用いて厚さ3mmのヘイズのない緑色の透明樹脂板を作製した。得られたこれらの板について透過スペクトルを測定した。表5に結果を示すが、全て30%以下の近赤外線吸収性しかなかった。

【0031】

熱可塑性樹脂の配合処方

比較例 No.	配 合 処 方 (重量部)		
	チオ尿素化合物/チオアミド化合物	銅 化 合 物	メタクリル系樹脂
1	—	—	PMMA 100
2	1,3-ジフェニルチオ尿素	—	PMMA 100
3	1,3-ジラウリルチオ尿ルチオ尿素	—	PMMA 100
4	1,3-m-クロルフェニルチオ尿素	—	PMMA 100
5	N-フェニルチオベンツアミド	〃	PMMA 100
6	N-シクロヘキシルチオベンツアミド	〃	PMMA 100
7	—	p-クロル安息香酸銅	PMMA 100
8	—	ペヘン酸銅	PMMA 100
9	—	ステアリン酸銅	PMMA 100

【0032】

【表4】

近赤外線吸収性樹脂の評価結果

	単 位	実 施 例																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
近赤外線吸収性	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性、耐湿性	%	99	97	95	96	94	94	96	97	96	96	97	96	97	95	96	98	95	96	93	92
耐 光 性	%	98	96	95	92	94	95	96	96	95	92	96	94	91	90	92	95	93	95	92	92
熱安定性	230℃×20分 ΔE	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0033】

【表5】

近赤外線吸収性樹脂の評価結果

	単 位	実 施 例																			
		24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	1	2	3	4	5	6
近赤外線吸収性	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×
耐熱性、耐湿性	%	96	97	95	96	94	95	96	96	97	95	97	97	94	92	—	—	—	—	—	—
耐 光 性	%	97	96	94	94	93	91	97	97	96	94	96	95	93	92	—	—	—	—	—	—
熱安定性	230℃×20分 ΔE	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0034】表4、表5によればチオ尿素化合物又はチオアミド化合物と銅化合物とを混練したメタクリル系樹脂のシートは、強い近赤外線吸収性シートとなることが明らかである。また、この近赤外線吸収性は、加熱や加湿或は露光によって殆ど低下せず、取扱いや保存の環境条件の変化に対し安定性が高いものであることが分かる。チオ尿素化合物、チオアミド化合物或は銅化合物とを単独に混練したメタクリル系樹脂のシートは、近赤外線吸収性を実質的に示さなかった。

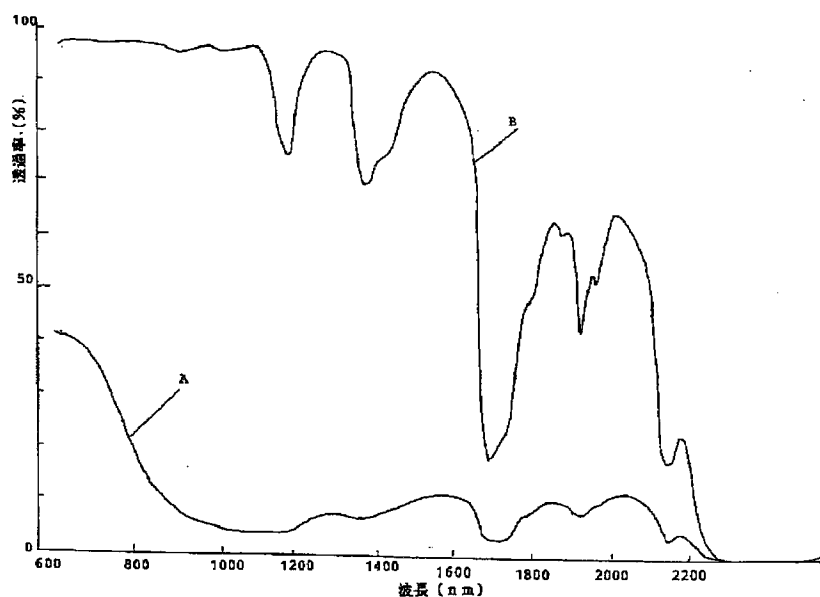
【発明の効果】本発明の近赤外線吸収メタクリル系樹脂組成物を加熱混練し、シート又はフィルム状に成形されて成る樹脂材料は褪色等の不安定性はなく、暗所に長期間放置しても褪色するというフォトクロミズムも見られず、優れた近赤外線吸収性を示すので、光学的フィルター、熱線吸収性グレーティング材等として工業的に有用である。また、得られた近赤外線吸収シートは 800~2000 nmの近赤外領域全域に渡る強い吸収性を有している。こ

れらの性質を利用することによって近赤外線カットフィルターなどの光学材料、記録材料、熱線遮蔽材料、蓄熱材料、近赤外線検出センサー等として利用できる。本発明の組成物は、金属を含んでいるにもかかわらず、着色が少ないから、これらを含有了したシート、フィルム等の成形体は外観が優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】透過スペクトルを示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5
G 0 2 B 5/22

識別記号 庁内整理番号
7348-2K

F I

技術表示箇所